

544,784

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092315 A1(51) 国際特許分類: C11D 1/34, 1/29, 1/90,
1/92, 1/75, 9/02, 1/28, 1/72, A61K 7/50

(SUZUKI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012941

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

(74) 代理人: 古谷 聡, 外(FURUYA, Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都 中央区 日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-109000 2003 年 4 月 14 日 (14.04.2003) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都 中央区 日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

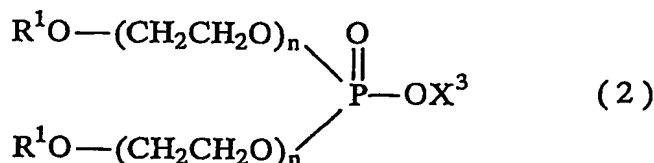
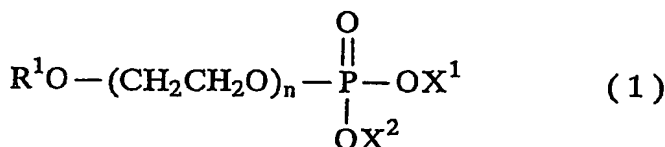
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 守伸 (FUKUDA, Morinobu) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都 墨田区 文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 鐵 真希男 (TETSU, Makio) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都 墨田区 文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 横塚 大 (YOKOTSUKA, Dai) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都 墨田区 文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 金子 洋平 (KANEKO, Yohei) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 鈴木 叙芳

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CLEANING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 洗浄剤組成物

(57) Abstract: A cleaning agent composition which comprises (a) a phosphomonoester represented by the general formula (1) and (b) a phosphodiester represented by the general formula (2): where R¹ represents an alkyl group or an alkenyl group having 9 to 15 carbon atoms on the average and a branching proportion of 10 % or more, X¹, X² and X³ each represent H or an alkali metal, and n is a number of 0 to 5, wherein the weight ratio of (a) component to (b) component is (a)/(b) = 65/35 to 90/10, and exhibits weak acidity. The above cleaning agent composition can exhibit satisfactory combination of low irritating property to the skin and high formability.

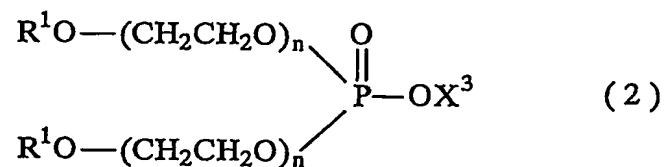
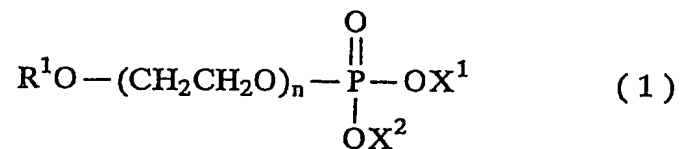
[続葉有]

WO 2004/092315 A1



(57) 要約:

本発明は、皮膚刺激性が低く、高起泡性の洗浄剤組成物を提供する。本発明は、(a) 一般式 (1) で表されるリン酸モノエステル及び (b) 一般式 (2) で表されるリン酸ジエステルを含有し、(a) 成分と (b) 成分の重量比が (a) / (b) = 65 / 35 ~ 90 / 10 であり、かつ弱酸性である洗浄剤組成物である。



〔式中、R¹は平均炭素数 9 ~ 15 で分岐率 10 % 以上のアルキル基又はアルケニル基、X¹、X²及びX³はH又はアルカリ金属、nは0 ~ 5の数である。〕

明細書

洗浄剤組成物

技術分野

本発明は皮膚刺激性が低く、高起泡性の洗浄剤組成物に関する。

従来技術

従来より皮膚洗浄剤用の界面活性剤として、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤が広く用いられてきた。しかし、このような陰イオン界面活性剤を含む洗浄剤を使用すると、手荒れ等の皮膚障害を起こしやすい傾向があった。

一方、非イオン界面活性剤は皮膚荒れ性をほとんどもたないことが知られているが、起泡力、洗浄力等の洗浄剤としての基本性能は陰イオン界面活性剤に比べると劣っている。

陰イオン界面活性剤の一種であるリン酸エステル系界面活性剤は、皮膚等に対する刺激性が低くマイルドな界面活性剤として知られている。これは、例えば、脂肪族アルコールと無水リン酸又はオキシ塩化リン等のリン酸化剤とを反応させて製造されるが、通常、モノエステルとジエステルの混合物あるいはモノ、ジ、トリエステルの混合物として得られる。特に、直鎖率の高いアルキルエステルの

場合、ジエステルやトリエステルの含有量が多いと、水に対する溶解性や起泡力に劣るため、煩雑な精製工程を経てモノエステル純度を高める必要があった。

一方、水溶性の改善のため、オキシエチレン基を導入したリン酸エステル化合物も知られているが、この化合物も起泡力が小さく、洗浄基剤としての性能は不十分であった。

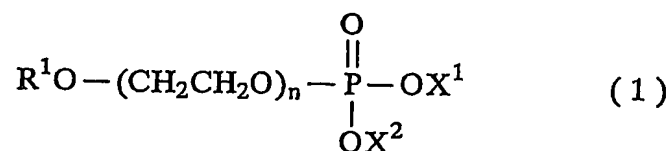
このような起泡性の問題を改良するために、JP-A-2001-181677 には、分岐鎖アルキル基を有するリン酸エステル系界面活性剤を含有する洗浄剤組成物が提案されているが、まだ十分に満足できるものではなかった。

本発明の開示

本発明の課題は皮膚刺激性が低く、高起泡性の洗浄剤組成物を提供することにある。

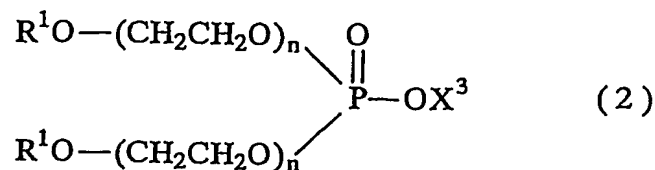
本発明は、下記 (a) 成分及び (b) 成分を含有し、(a) 成分と (b) 成分の重量比が (a) / (b) = 65 / 35 ~ 90 / 10 であり、かつ弱酸性である洗浄剤組成物を提供する。

(a) 一般式 (1) で表されるリン酸モノエステルまたはその塩



(式中、R¹は平均炭素数 9 ~ 15 で分岐率 10 % 以上のアルキル基又はアルケニル基を示し、X¹及びX²はそれぞれ水素原子又はアルカリ金属を示し、n はエチレンオキシドの平均付加モル数を示す 0 ~ 5 の数である。)

(b) 一般式 (2) で表されるリン酸ジエステルまたはその塩



(式中、 R^1 及び n は前記と同じ意味を示し、 X^3 は水素原子又はアルカリ金属を示す。)

また、本発明は、上記組成物に、更に、アルキルエトキシレート硫酸エステル、ベタイン型界面活性剤、脂肪酸又はその塩、アミノオキシド、イセチオン酸系界面活性剤、糖系界面活性剤、アルカノールアミド、 N -アシルアミノ酸塩及び N -アシル- N -メチルタウリン塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の補助界面活性剤（以下 (c) 成分という）を含有する洗浄剤組成物を提供する。

さらに本発明は (d) 成分として炭素数5～6のグリコールを含有してもよく、高起泡性であり、常温での粘度に対し低温での増粘が少ないため、低温時においても取り扱い易さが維持される洗浄剤組成物を提供する。

また、本発明は (e) 成分としてカルボキシル基を有する増粘性高分子化合物を含有してもよく、さっぱりした使用感を有し、身体及び洗顔用洗浄剤として好適な粘性を有する弱酸性洗浄剤組成物を提供する。

発明の詳細な説明

本発明の (a) 成分及び (b) 成分において、 R^1 は起泡性及び水溶性の観点から平均炭素数9～15、好ましくは10～14、さらに好ましくは11～13のアルキル基又はアルケニル基であり、その分岐率は10%以上、好ましくは10

～60%である。

ここで分岐率とは、 R^1 で示される全アルキル基又はアルケニル基中の分岐鎖アルキル基又は分岐鎖アルケニル基の割合（重量%）であり、実際分岐率は、対象とする試料をガスクロマトグラフィー分析し、対応する直鎖エステル、分岐鎖エステルの各ピーク面積の大きさから、下記式により算出する。

$$\text{分岐率\%} = \frac{\sum \text{分岐鎖のピーク面積}}{\sum \text{直鎖のピーク面積} + \sum \text{分岐鎖のピーク面積}} \times 100$$

また、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ水素原子、又はアルカリ金属を示すが、アルカリ金属の例としてリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、ナトリウム、カリウムが好ましい。 n はエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す0～5の数であり、好ましくは0～3である。

本発明の洗浄剤組成物中の（a）成分と（b）成分の割合は、水溶性、起泡性等の観点から、重量比で（a）／（b）＝65／35～90／10、好ましくは65／35～85／15である。また、本発明の洗浄剤組成物中の（a）成分と（b）成分の合計含有量は3～50重量%が好ましく、5～35重量%がさらに好ましい。

本発明の（a）成分及び（b）成分は、例えば対応する脂肪族アルコールと無水リン酸又はオキシ塩化リン等のリン酸化剤とを、（a）成分と（b）成分とが上記のような重量比で得られるような条件で反応させ、さらに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリで中和することにより、（a）成分と（b）成分の

混合物として得られる。上記の反応により、リン酸のトリエステル体も生成し得るが、本発明では、混合物中のトリエステル体の含有量は1重量%以下、即ち、(a)成分と(b)成分の合計量で99重量%以上が好ましい。

このような(a)成分と(b)成分とを主成分とするリン酸エステル化合物は、特定の分岐構造、更にはオキシエチレン基を有することにより、これ以上の精製を行わなくても、優れた起泡性を有する。

ここで用いられる脂肪族アルコールとしては、上記のような平均炭素数及び分岐率を有するように脂肪族アルコールを混合した混合物、あるいは上記のような平均炭素数及び分岐率を有する市販の脂肪族アルコールを用いることができる。

本発明の洗浄剤組成物は、上記(a)成分及び(b)成分を、上記のような割合で含有し、かつ弱酸性を示す。ここで弱酸性とは、組成物を水で希釈した時に25℃でのpHが4.5～6.5であることを言う。特に、本発明の洗浄剤組成物は、イオン交換水で5重量%濃度に希釈した時のpHが4.5～6.5であるものが好ましい。

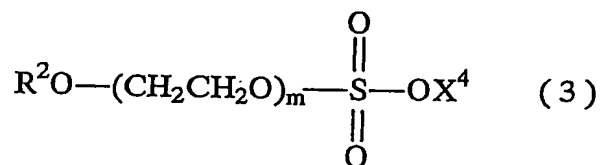
組成物のpHは、酸又は塩基により上記範囲に調整され、好ましくはpH4.5～6.0に調整される。有機酸としては、例えばクエン酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、ピロリドンカルボン酸、酒石酸、グリコール酸、アスコルビン酸等が挙げられる。また、無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられ、特にリン酸が好ましい。また、塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

本発明の洗浄剤組成物は、更に(c)成分として、アルキルエトキシレート硫酸エステル、ベタイン型界面活性剤、脂肪酸又はその塩、アミノオキシド、イセ

チオン酸系界面活性剤、糖系界面活性剤、アルカノールアミド、N-アシルアミノ酸塩及びN-アシル-N-メチルタウリン塩からなる群から選ばれる補助界面活性剤の少なくとも1種を含有することが好ましい。本発明における洗浄剤組成物中の(c)成分の含有量は0.5～20重量%が好ましく、1～10重量%がさらに好ましい。

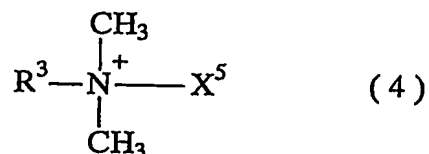
(c)成分の補助界面活性剤としては、下記(c-1)～(c-9)からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

(c-1)一般式(3)で表されるアルキルエトキシレート硫酸エステル



(式中、 R^2 は平均炭素数10～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 X^4 はアルカリ金属を示し、 m はエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す0～10の数である。)

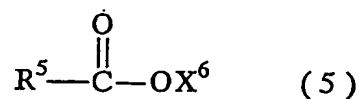
(c-2)一般式(4)で表されるベタイン型界面活性剤



[式中、 R^3 は平均炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基、あるいは式 $\text{R}^4\text{CONH}(\text{CH}_2)_a-$ で表されるアシルアミノアルキル基を示し、 R^4CO は平均炭素数8～18のアシル基、 a は2～4の整数を示し、 X^5 は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$

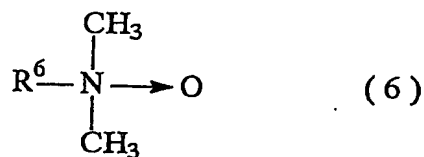
CH_2SO_3^- 基又は $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 基を示す。]

(c-3) 一般式(5)で表される脂肪酸又はその塩



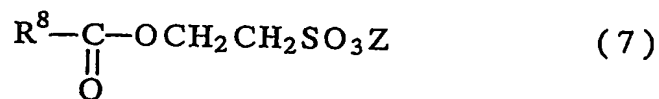
(式中、 R^5 は平均炭素数9～17の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 X^6 は水素原子、アルカリ金属、 NH_4 又はアルカノールアンモニウムを示す。)

(c-4) 一般式(6)で表されるアミノオキシド



(式中、 R^6 は平均炭素数8～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、あるいは式 $\text{R}^7\text{CONH}(\text{CH}_2)_b-$ で表されるアシルアミノアルキル基を示し、 R^7CO は平均炭素数8～18のアシル基、 b は2～4の整数を示す。)

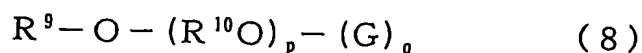
(c-5) 一般式(7)で表されるイセチオン酸系界面活性剤



(式中、 R^8 は平均炭素数9～17の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 Z は水素原子、アルカリ金属、 NH_4 又はアルカノールアンモニウム

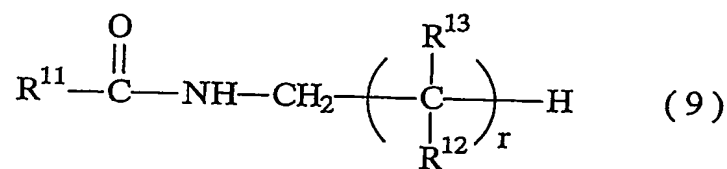
ムを示す。)

(c-6) 一般式 (8) で表される糖系界面活性剤



(式中、 R^9 は平均炭素数 8 ～ 18 のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^{10} は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を示し、 G は炭素数 5 ～ 6 の還元糖に由来する残基を示し、 p はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す 0 ～ 10 の数であり、 q は還元糖の平均縮合度を示す 1 ～ 10 の数である。)

(c-7) 一般式 (9) で表されるアルカノールアミド



(式中、 R^{11} は平均炭素数 7 ～ 17 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^{12} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{13} は水酸基又は水素原子を示し、 r は 1 ～ 5 の数を示し、 r 個の R^{12} 及び r 個の R^{13} は同一でも異なっても良い。但し、 r 個の R^{13} のうち少なくとも 1 つは水酸基である。)

(c-8) 平均炭素数 8 ～ 18 のアシル基を有する N-アシルアミノ酸塩

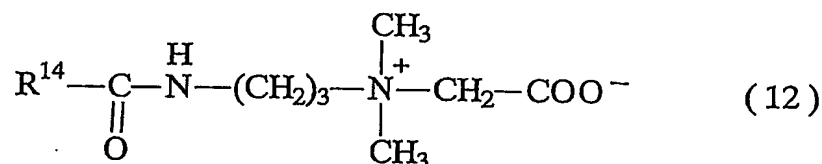
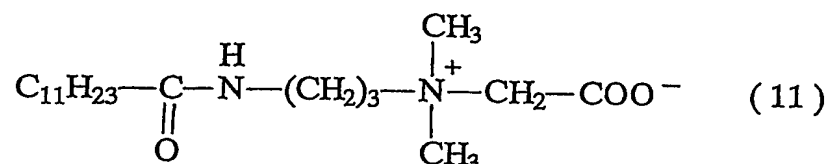
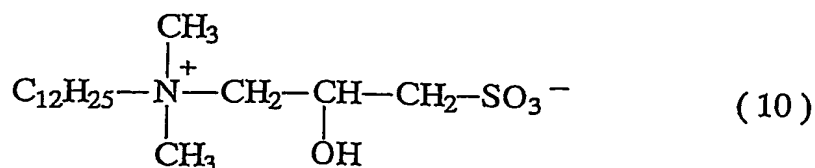
(c-9) 平均炭素数 8 ～ 18 のアシル基を有する N-アシル-N-メチルタウリン塩

上記アルキルエトキシレート硫酸エステル化合物 (c-1) において、 R^2 は起泡性の観点から、平均炭素数 10 ～ 18、好ましくは 10 ～ 14、さらに好ましくは 11 ～ 13 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基又はアルケニル基である。また、

X^4 はアルカリ金属を示すが、アルカリ金属の例としてリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、ナトリウム、カリウムが好ましい。 m はエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す0～10の数であり、好ましくは0～3である。

上記ペタイン型界面活性剤(c-2)において、 R^3 は増粘性、起泡性の観点から、平均炭素数8～18、好ましくは10～14のアルキル基又はアルケニル基、あるいは式 $R^4CONH(CH_2)_a-$ (R^4CO は平均炭素数8～18、好ましくは10～14のアシル基、 a は2～4の整数、好ましくは3)で表されるアシルアミノアルキル基である。また R^3 や R^4CO は、牛脂、豚油等の動物系もしくは、大豆油、ヤシ油、パーム核油等の植物系の天然油、又は合成油、及びそれらの混合油から誘導される混合アルキル基又はアルケニル基やアシル基でもよい。特にヤシ油、パーム核油から誘導される混合アルキル基又はアシル基が好ましい。 X^5 は $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ 基又は $-CH_2COO^-$ 基を示す。

ペタイン型界面活性剤(c-2)の中では、 R^3 が平均炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基で、 X^5 が $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ 基であるヒドロキシスルホペタイン、 R^3 が $R^4CONHC_3H_7-$ (R^4CO は前記の意味を示す)で表されるアシルアミノプロピル基で、 X^5 が $-CH_2COO^-$ 基であるアミドプロピルカルボキシペタインが好ましい。これらペタイン型界面活性剤の具体例としては、式(10)で表されるラウリルジメチルヒドロキシスルホペタイン、式(11)で表されるラウロイルアミノプロピルジメチルカルボキシペタイン、式(12)で表されるヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルカルボキシペタイン等が挙げられる。



(R¹⁴: ヤシ油脂肪酸由来)

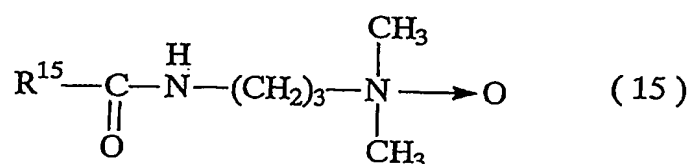
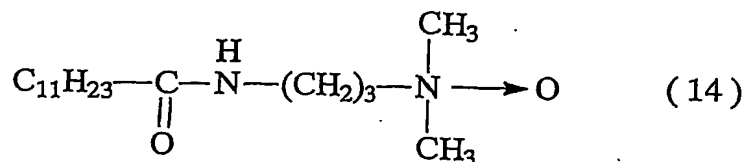
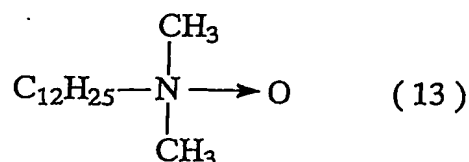
上記脂肪酸又はその塩 (c-3) において、R⁵は起泡性の観点から、平均炭素数 9 ~ 17、好ましくは 11 ~ 15、更に好ましくは 11 ~ 13 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基である。また脂肪酸又はその塩 (c-3) として、油脂原料由来の混合脂肪酸を用いてもよく、油脂の例としてヤシ油、パーム核油、菜種油等が挙げられる。油脂由来脂肪酸は単独で用いても、異なる油脂由来脂肪酸を数種組み合わせて用いてもよく、特に組み合わせて用いる場合、R⁵の平均炭素数が 11 ~ 13 の間に入るような割合で組み合わせて用いるのが望ましい。

また、X⁶は水素原子、アルカリ金属、NH₄又はアルカノールアンモニウムを示すが、アルカリ金属の例としてリチウム、ナトリウム、カリウム等、アルカノー

ルアンモニウムイオンを生成するアルカノールアミンの例としては、モノ、ジ又はトリエタノールアミン、モノ、ジ又はトリプロパノールアミン等が挙げられる。 X^6 としては、ナトリウム、カリウムが好ましい。

上記アミノキシド (c-4) において、 R^6 は、洗浄性及び起泡性の観点から、平均炭素数 8 ~ 18、好ましくは 10 ~ 14 のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $R^7CONH(CH_2)_b-$ (R^7CO は平均炭素数 8 ~ 18、好ましくは 10 ~ 14 のアシル基、 b は 2 ~ 4、好ましくは 3) で表されるアシルアミノアルキル基である。また R^6 や R^7CO は、牛脂、豚油等の動物系もしくは、大豆油、ヤシ油、パーム核油等の植物系の天然油、又は合成油、及びそれらの混合油から誘導される混合アルキル基又はアルケニル基やアシル基でもよい。特にヤシ油、パーム核油から誘導される混合アルキル基又はアシル基が好ましい。

好ましいアミノキシドとしては、式 (13) で表されるラウリルジメチルアミノキシド、式 (14) で表されるラウロイルアミノプロピルジメチルアミノキシド、式 (15) で表されるヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノキシド等が挙げられる。



(R¹⁵ : ヤシ油脂肪酸由来)

上記イセチオン酸系界面活性剤 (c-5) において、一般式 (7) 中の R⁸ としては、平均炭素数 11 ~ 13 のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。また、Z で示されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカノールアンモニウムイオンを生成するアルカノールアミンとしては、モノ、ジ又はトリエタノールアミン、モノ、ジ又はトリプロパノールアミン等が挙げられる。

イセチオン酸系界面活性剤 (c-5) の好ましい具体例として、ラウロイルイセチオン酸ナトリウム、ミリストイルイセチオン酸ナトリウム、ラウロイルイセチオン酸カリウム、ミリストイルイセチオン酸カリウム、ラウロイルイセチオン酸トリエタノールアンモニウム、ココイルイセチオン酸ナトリウム、ココイルイセチオン酸カリウム等が挙げられる。

上記糖系界面活性剤 (c-6) において、一般式 (8) 中の R^9 としては、平均炭素数 8 ~ 18、特に 10 ~ 14 のアルキル基 (デシル基、ラウリル基、ミリスチル基等) が好ましい。 R^{10} としては、炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基が好ましい。 p としては、0 ~ 2 が好ましく、0 が更に好ましい。 G は炭素数 5 ~ 6 の還元糖に由来する残基であり、炭素数 5 ~ 6 の還元糖としては、グルコース、ガラクトース、フルクトース等が好ましい。還元糖の平均縮合度 q は 1 ~ 10 であり、特に 1 ~ 4 が好ましい。 q は、 R^9 で示されるアルキル基又はアルケニル基の炭素数に由来する物性を考慮して選択することが好ましく、例えば、 R^9 が炭素数 8 ~ 11 のアルキル基又はアルケニル基である場合、 q は 1 ~ 1.4、 R^9 が炭素数 12 ~ 14 のアルキル基又はアルケニル基である場合、 q は 1.5 ~ 4.0 を選択することが好ましい。なお、 q はプロトン NMR 法で求められる。

上記アルカノールアミド (c-7) において、 R^{11} は平均炭素数 7 ~ 17、好ましくは 10 ~ 14 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基である。 R^{12} は水素原子又はメチル基である。 R^{13} は水酸基又は水素原子を示し、 r 個の R^{13} のうち少なくとも 1 つは水酸基である。 r は 1 ~ 5 の数であり、1 ~ 2 が好ましい。

アルカノールアミド (c-7) の具体例としては、ラウリン酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、パーム核油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ヤシ油脂肪酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸グリセロールアミド等が挙げられる。

上記 N-アシルアミノ酸塩 (C-8) において、アシル基として、平均炭素数 8 ~ 18、好ましくは 10 ~ 14 の飽和又は不飽和アシル基、例えばオクタノイ

ル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル等の単一アシル基が挙げられる。好ましくはまた、ヤシ油脂肪酸アシル、パーム核油脂肪酸アシル等の混合アシル基でもよい。

アミノ酸の例としては、グルタミン酸、アスパラギン酸、グリシン、ザルコシン、アラニン、 β -アラニン、N-メチル- β -アラニン等が挙げられる。塩としては、特に限定されず、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカノールアミン塩等が挙げられるが、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

上記N-アシル-N-メチルタウリン塩(C-9)において、アシル基として、平均炭素数8~18、好ましくは10~14の飽和又は不飽和アシル基、例えばオクタノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル等の単一アシル基が挙げられる。好ましくはまた、ヤシ油脂肪酸アシル、パーム核油脂肪酸アシル等の混合アシル基でもよい。塩としては、特に限定されず、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカノールアミン塩等が挙げられるが、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

本発明で用いる成分(d)のグリコールとしては、炭素数5~6のもので、例えばジプロピレングリコール、イソプレングリコール等が挙げられる。これらは、2種以上を用いることもでき、全組成中に0.1~30重量%、特に0.5~15重量%、更には1~10重量%含有するのが好ましい。

また、成分(d)と成分(a)及び(b)の重量比は、 $(d) / ((a) + (b)) = 95 / 5 \sim 5 / 95$ 、好ましくは $80 / 20 \sim 20 / 80$ である。この範囲内であれば、起泡性の維持と、低温時における取り扱い性の維持とが両立可能であ

る。

更に、成分 (a)、(b) 及び (d) の合計含有量は、3～60重量%、好ましくは5～40重量%である。3重量%未満では、起泡性が不十分であり、60重量%を超えると、低温下での粘度安定性が損なわれる。

本発明で用いる成分 (e) のカルボキシル基を有する増粘性高分子化合物としては、分子中にカルボキシル基を有し、架橋構造を有するものが好ましく、例えば、ポリアクリル酸を主鎖とし、架橋基としてアリルシヨ糖構造やペンタエリスリトール構造等を含むカルボキシビニルポリマー（市販品として、カーボポール940、カーボポール941、カーボポール980、カーボポール981（以上、B.F.GOODRICH社製））、アクリル酸・メタクリル酸アルキル（C10～30）共重合体（市販品として、ペミュレンTR1、ペミュレンTR2、カーボポール1342、カーボポールETD2020（以上、B.F.GOODRICH社製））等が挙げられる。

これらは、2種以上を用いることもでき、全組成中に0.005～5重量%、好ましくは0.1～2重量%含有される。上記の範囲において、成分 (a) 及び (b) との組合わせで、得られる洗浄剤組成物がさっぱりした使用感と適度な増粘効果を両立することができるので好ましい。

ここで、身体及び洗顔用洗浄剤として好適な粘性とは、25℃における粘度が100～500, 000 mPa・s程度であることをいい、特に200～300, 000 mPa・s、更には500～100, 000 mPa・sであるのが好ましい。

本発明の洗浄剤組成物は、シャワーゲル、ボディシャンプー等の液状形態とする場合には、25℃における粘度が200～4000 mPa・s、特に500～2

000 mPa·sであるのが好ましい。また、洗顔料等のペーストの形態とする場合には、25℃における粘度が10,000～300,000 mPa·s、特に20,000～100,000 mPa·sであるのが好ましい。

本発明の洗浄剤組成物は、5℃以下の低温においても凍結せず、常温における粘度に比べて増粘の程度が少ない。

本発明の洗浄剤組成物中には必要に応じて、通常の洗浄剤に用いられる他の界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、プルロニック系界面活性剤等の非イオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤を配合することもできる。

また本発明の洗浄剤組成物中には必要に応じて、通常の洗浄剤に用いられる成分、例えば、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の保湿剤；メチルセルロース、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、エタノール等の粘度調整剤；トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤；グリチルリチン酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤；ジンクピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤；メチルパラベン、ブチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン等の防腐剤；その他、油性成分、キレート剤、香料、色素、感触向上剤、塩類、パール化剤、スクラブ剤、冷感剤、紫外線吸収剤、植物エキス、酸化防止剤等を配合することができる。

本発明の洗浄剤組成物は、皮膚刺激性が低く、高起泡性で、皮膚や毛髪等の洗浄に適し、洗顔料、シャワーゲル、シャンプー、ボディーシャンプー等として有

用である。また、台所用洗剤等、直接皮膚に長時間接触する洗剤等としても有用である。

実施例

実施例 1

表 1 に示す (a) 成分と (b) 成分の混合物 a b - 1 ~ a b - 3、表 2 に示す (c) 成分を用い、表 3 及び表 4 に示す各組成の洗剤組成物を常法により製造した。表 1 の各混合物において、リン酸トリエステル体の含有量はいずれも 0.5 重量%程度であった。なお、pH は、リン酸又は水酸化ナトリウム水溶液により調整した。

得られた洗剤組成物について、下記方法で pH を測定し、起泡性を評価した。結果を表 3 及び表 4 に示す。

< pH の測定法 >

洗剤組成物 2 g を秤量し、イオン交換水 38 g を加えて 5 分間攪拌し、均一になった水溶液の pH を、pH 計 (H O R I B A pH メーター F - 2 2) で 25℃ にて測定した。

< 起泡性評価法 >

洗剤組成物をイオン交換水で各 10 倍に希釈した水溶液を 10 ml 目盛付遠心沈殿管 3 本に各 4 ml ずつ取り、市販のハンドレスシェーカー (簡易型振とう機 S H K - C O C K ; 旭テクノグラス (株) 製) に並列で取り付ける。温度 25℃ の環境下、振とう周期 ; 180 往復 / 分、振とう角 45 度、振とう時間 15 秒の条件下で振とうした。各試料の泡量を計測して 3 本の平均値を得、下記の判断基

準で判定した。

◎……泡量 4. 5 m l 以上

○……泡量 3. 5 m l 以上 4. 5 m l 未満

△……泡量 2. 5 m l 以上 3. 5 m l 未満

×……泡量 2. 5 m l 未満

表 1

	原料アルコール (R ¹ -OH)	R ¹ の平均 炭素数	R ¹ の 分岐率 (%)	平均EO 付加モル数 (n)	(a)/(b) 重量比	対イオン		
						X ¹	X ²	X ³
ab-1	ドバノール23* ¹	12.5	25	0	80/20	K	H	K
ab-2				2	75/25	Na	H	Na
ab-3				2	60/40	Na	H	Na

*1:三菱化学(株)製

表 2

c-1-1	ラウリルエトキシレート(2)硫酸エステル塩 (一般式(3)中、 R^2 =ラウリル基、 $m=2$ 、 $X^4=Na$)
c-2-1	ラウリルジメチルヒドロキシルホペタイン (式(10)で表される化合物)
c-2-2	ラウロイルアミノプロピルカルボキシペタイン (式(11)で表される化合物)
c-2-3	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルカルボキシペタイン (式(12)で表される化合物)
c-3-1	ラウリン酸ナトリウム
c-4-1	ラウリルジメチルアミノキシド
c-5-1	ラウロイルイセチオン酸ナトリウム
c-5-2	ヤシ油脂肪酸アシルイセチオン酸ナトリウム
c-6-1	デシルグルコシド
c-7-1	ラウリン酸モノエタノールアミド
c-8-1	ラウロイルグルタミン酸ナトリウム
c-9-1	ラウロイル-N-メチルタウリンナトリウム

表 3

		本 発 明 品													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
洗 浄 剤 組 成 物 (重 量 %)	(a)成分と (b)成分の 混合物	ab-1	15												
		ab-2		20	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		ab-3													
		c-1-1	5		5										
(c)成分		c-2-1				5									
		c-2-2					5								
		c-2-3						5							
		c-3-1							5						
		c-4-1								5					
		c-5-1									5				
		c-6-1										5			
		c-7-1											5		
		c-8-1												5	
pH調整剤(リン酸、水酸化ナトリウム水溶液)		c-9-1													5
イオン交換水															
バ ラ ン ス (合計で100重量%となる量)															
評 価 結 果	pH	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	起 泡 性	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	○

表 4

		比 較 品												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
洗 浄 剤 組 成 物 (重量%)	(a)成分と (b)成分の 混合物	ab-1	15											
		ab-2		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		ab-3	15											
	(c)成分	c-1-1	5	5	5									
		c-2-1				5								
		c-2-2					5							
		c-2-3						5						
		c-3-1							5					
		c-4-1								5				
		c-5-1									5			
c-6-1											5			
c-7-1												5		
c-8-1												5		
c-9-1													5	
pH調整剤(リン酸、水酸化ナトリウム水溶液)		適 量												
イオン交換水		バ ラ ン ス (合計で100重量%となる量)												
pH		5.5	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
起 泡 性		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	×	Δ	Δ	×	Δ	Δ
評 価 結 果														

実施例 2

表 5 に示すリン酸エステル混合物を用い、表 6 に示す組成の洗浄剤組成物を常法により製造した。得られた洗浄剤組成物の 0℃及び 25℃における粘度、並びに 40℃における起泡性を評価した。起泡性を 40℃で評価するのは、温湯を用いて顔や身体を洗う使用場面を想定したものである。結果を表 6 に併せて示す。

(評価方法)

(1) 粘度：

各洗浄剤組成物を、0℃、25℃の各温度で 24 時間保存した後、各温度における粘度を、BM 型粘度計 (TOKIMEC INC.) を用いて測定した。

(2) 起泡性：

各洗浄剤組成物の 10 倍希釈水溶液 100 mL に、人工汚れとしてラノリン 2 g を加え、内径 6.5 cm の目盛り付きガラス円筒管内において、40℃にて、平型プロペラで、回転数 1000 rpm、10 秒毎反転の条件で 1 分間攪拌した。攪拌終了後、5 分後の起泡量を測定し、下記の基準で判定した。

○：泡量 155 mL 以上。

△：泡量 145 mL 以上 155 mL 未満。

×：泡量 145 mL 未満。

表5

リン酸エステル	原料アルコール (R ¹ -OH)	R ¹ の平均 炭素数	R ¹ の 分岐率 (%)	平均EO 付加モル数 (n)	(a)／(b) 重量比	対イオン		
						X ¹	X ²	X ³
ab-4	ダイアドール11 ^{*1}	11.0	50	0	80/20	K	H	K
ab-3	ドバノール23 ^{*1}	12.5	25	2	60/40	Na	H	Na
ab-2	ドバノール23 ^{*1}	12.5	25	2	75/25	Na	H	Na
ab-5	ドバノール23 ^{*1}	12.5	25	2	95/5	Na	H	Na
ab-6	カルコール2098 ^{*2}	12.0	0	2	75/25	Na	H	Na

*1:三菱化学(株)製

*2:花王社製

表6

成分(重量%)		本 発 明 品					比 較 品											
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
A・B	リン酸エステル(ab-4)	30	30			30												
	リン酸エステル(ab-3)										30							
	リン酸エステル(ab-2)			30	30										30			
	リン酸エステル(ab-5)																	
	リン酸エステル(ab-6)							30									30	
	ジプロピレングリコール	5		5														30
C	イソプレングリコール		5		5													
	1,3-ブタンジオール					5												
イオン交換水		バランス																
粘度(mPa・s): 0°C		606	590	1260	1110	2530	3180	2060	778	3240	2600	5160	5800	5880				
粘度(mPa・s): 25°C		292	230	718	690	254	908	996	202	366	870	1220	1180	334				
起 泡 性		○	○	○	○	△	×	×	×	△	×	×	×	×				

実施例 3 (洗顔料)

以下に示す組成のペースト状洗顔料を常法により製造した。

得られた洗顔料は、25℃における粘度が45,000 mPa・s、0℃における粘度が48,000 mPa・sで、低温における増粘の程度が少なく、しかも高起泡性のものであった。

(成分)

リン酸エステル混合物 (ab-2)	20 (重量%)
ラウリルリン酸	5
ラウリルヒドロキシスルホベタイン (c-2-1)	3
ラウリン酸	2
ジプロピレングリコール	3
エチレングリコールジステアレート	1.5
ジブチルヒドロキシルエン	0.02
エデト酸四ナトリウム 4水和物	0.02
塩化ナトリウム	3
香料	0.5
48%水酸化ナトリウム	pH 5.5 となる量
水	バランス

実施例 4

表5に示すリン酸エステル混合物を用い、表7に示す組成の洗浄剤組成物を常法により製造した。得られた洗浄剤組成物について、すすぎ性及び粘度を評価し

た。結果を表 7 に併せて示す。

(評価方法)

(1) すすぎ性：

男性 10 名及び女性 10 名の評価パネルにより、各洗浄剤組成物 5 g を片手の掌にとり、水道水を用いて希釈し、両掌を洗浄した後、すすいだときのすすぎやすさを、以下の基準で評価し、平均スコアにより判定した。

〈評価基準〉

スコア 0：すすぎにくい。

スコア 1：ややすすぎにくい。

スコア 2：すすぎやすい。

スコア 3：非常にすすぎやすい。

〈判定基準〉

○：平均スコア 2 以上、3 以下。

△：平均スコア 1 以上、2 未満。

×：平均スコア 0 以上、1 未満。

(2) 粘度：

各洗浄剤組成物の 25℃における粘度を、BM型粘度計 (TOKIMEC INC.) を用いて測定した。

表 7

成分(重量%)		本 発 明 品										比 較 品									
		31	32	33	34	35	36	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41			
AB	リン酸エステル(ab-4)	15	15	15										15							
	リン酸エステル(ab-3)												15	15		15					
	リン酸エステル(ab-2)				15	15	15									15					
	リン酸エステル(ab-5)							15	15												
	リン酸エステル(ab-6)									15	15						15	15			
C	カーボポール940	1.0			1.0																
	カーボポールETD2020		1.0			1.0		1.0		1.0			1.0								
	ペキュレンTR1			1.0			1.0		1.0		1.0			1.0							
	リンゴ酸	所定のpHとなる量																			
	イオン交換水	バランス																			
pH		5.6	5.4	5.5	5.4	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.6	5.5	5.4	5.5	5.5	5.4	5.5	5.5			
すずぎ性		○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	×	△	△	△			
粘度(mPa・s)		6090	5930	3600	6680	7030	3970	5500	2060	3610	2220	4060	3130	39.2	39.0	80.6	62.8	44.2			

実施例 5 (ボディーシャンプー)

以下に示す組成のボディーシャンプーを常法により製造した。

得られたボディシャンプーは、25℃における粘度が3100 mPa・sであり、すすぎやすく、さっぱりとした使用感であった。

(成分)

リン酸エステル混合物 (ab-2)	15 (重量%)
ペミユレンTR1	0.2
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	3
ラウリルヒドロキシスルホペタイン (c-2-1)	3
ラウリン酸	1
グリセリン	10
エチレングリコールジステアレート	2
ジブチルヒドロキシルエン	0.02
エデト酸4ナトリウム・4水和物	0.02
85%リン酸	pH 5.5となる量
香料	0.8
水	バランス

実施例 6 (洗顔料)

以下に示す組成のペースト状洗顔料を常法により製造した。

得られた洗顔料は、25℃における粘度が83,000 mPa・sであり、すすぎやすく、さっぱりとした使用感であった。

(成分)

リン酸エステル混合物 (ab-2)	15 (重量%)
カーボポールETD2020	0.6
ラウリルリン酸	5
ラウリルヒドロキシスルホベタイン (c-2-1)	5
ラウリン酸	1
グリセリン	10
エチレングリコールジステアレート	1.5
ジブチルヒドロキシトルエン	0.02
エデト酸4ナトリウム・4水和物	0.02
85%リン酸	pH 5.5となる量
香料	0.8
水	バランス

実施例 7

表1の成分ab-2と、表2の補助界面活性剤成分(c)とを組合わせて、表8の組成により洗浄剤組成物を製造し、実施例1と同様に試験した。起泡量(ml)を表8に示す。本発明のリン酸エステル混合物と補助界面活性剤を組み合わせ得た組成物は起泡性が有意に向上していることが分かる。

表8

		本 発 明 品																
		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	
(a)成分と	ab-2	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	7.0	7.0	9.0	9.0	
(b)成分の混合物		0.4																
(c)成分		c-1-1	0.4							2.0								
		c-2-1		0.4														
		c-2-2																
		c-3-1			0.4													
		c-4-1				0.4												
		c-5-2					0.4											
		c-6-1																
	c-7-1									2.0				2.0				
c-8-1										2.0								
c-9-1															2.0			
pH調整剤	適 量																	
イオン交換水	バ ラ ンス																	
pH		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	7.0	5.5	5.5	5.5	5.5	7.0	5.0	5.0	5.5	7.0	
起泡量 (ml)		3.7	4.5	5.7	4.7	4.9	3.8	3.5	4.5	4.3	4.8	3.6	3.5	4.4	4.5	3.8	3.7	

実施例 8

ペースト状洗顔料の処方例を以下に示す。

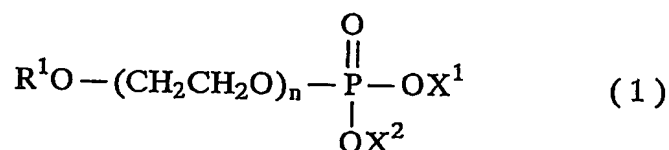
(成分)

リン酸エステル混合物 (ab-2)	1 5 (重量%)
カーボポールETD2020	0. 6
ラウロイルアミノカルボキシベタイン (c-2-2)	1 5
ソルビトール	1 4
ジブチルヒドロキシトルエン	0. 0 2
エデト酸 4 ナトリウム・4 水和物	0. 0 2
8 5 % リン酸	p H 5. 5 となる量
香料	0. 4
水	バランス

請求の範囲

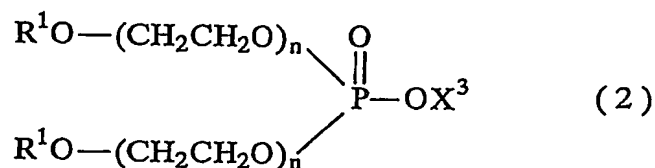
1. 下記 (a) 成分及び (b) 成分を含有し、(a) 成分と (b) 成分の重量比が (a) / (b) = 65 / 35 ~ 90 / 10 であり、かつ弱酸性である洗浄剤組成物。

(a) 一般式 (1) で表されるリン酸モノエステルまたはその塩



(式中、R¹は平均炭素数 9 ~ 15 で分岐率 10 % 以上のアルキル基又はアルケニル基を示し、X¹及びX²はそれぞれ水素原子又はアルカリ金属を示し、n はエチレンオキシドの平均付加モル数を示す 0 ~ 5 の数である。)

(b) 一般式 (2) で表されるリン酸ジエステルまたはその塩



(式中、R¹及びnは前記と同じ意味を示し、X³は水素原子又はアルカリ金属を示す。)

2. イオン交換水で 5 重量%濃度に希釈した時の pH が 4.5 ~ 6.5 である請

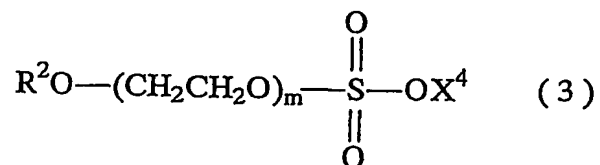
求項 1 記載の洗浄剤組成物。

3. (a) 成分と (b) 成分の合計含有量が 3 ～ 50 重量%である請求項 1 又は 2 記載の洗浄剤組成物。

4. 更に、アルキルエトキシレート硫酸エステル、ベタイン型界面活性剤、脂肪酸又はその塩、アミノオキシド、イセチオン酸系界面活性剤、糖系界面活性剤、アルカノールアミド、N-アシルアミノ酸塩及びN-アシル-N-メチルタウリン塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の補助界面活性剤（以下 (c) 成分という）を含有する請求項 1 記載の洗浄剤組成物。

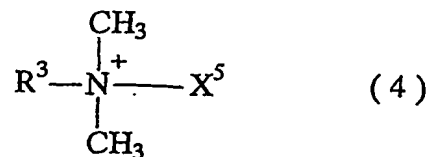
5. (c) 成分として、下記 (c-1) ～ (c-9) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 4 記載の洗浄剤組成物。

(c-1) 一般式 (3) で表されるアルキルエトキシレート硫酸エステル



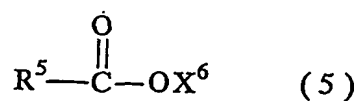
(式中、R²は平均炭素数 10 ～ 18 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、X⁴はアルカリ金属を示し、mはエチレンオキサイドの平均付加モル数を示す 0 ～ 10 の数である。)

(c-2) 一般式 (4) で表されるペタイン型界面活性剤



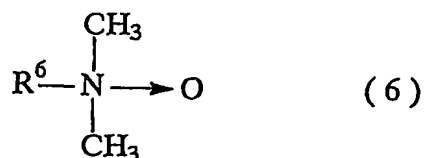
[式中、 R^3 は平均炭素数 8 ～ 18 のアルキル基又はアルケニル基、あるいは式 $\text{R}^4\text{CONH}(\text{CH}_2)_a-$ で表されるアシルアミノアルキル基を示し、 R^4CO は平均炭素数 8 ～ 18 のアシル基、 a は 2 ～ 4 の整数を示し、 X^5 は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 基又は $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 基を示す。]

(c-3) 一般式 (5) で表される脂肪酸又はその塩



(式中、 R^5 は平均炭素数 9 ～ 17 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 X^6 は水素原子、アルカリ金属、 NH_4 又はアルカノールアンモニウムを示す。)

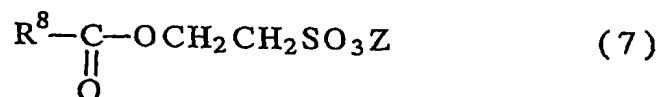
(c-4) 一般式 (6) で表されるアミノオキシド



(式中、 R^6 は平均炭素数 8 ～ 18 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケ

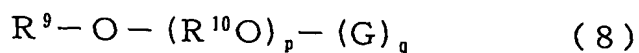
ニル基、あるいは式 $R^7CONH(CH_2)_b-$ で表されるアシルアミノアルキル基を示し、 R^7CO は平均炭素数8～18のアシル基、 b は2～4の整数を示す。)

(c-5) 一般式(7)で表されるイセチオン酸系界面活性剤



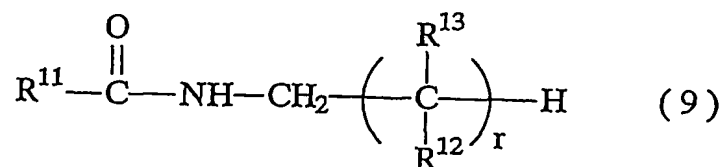
(式中、 R^8 は平均炭素数9～17の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 Z は水素原子、アルカリ金属、 NH_4 又はアルカノールアンモニウムを示す。)

(c-6) 一般式(8)で表される糖系界面活性剤



(式中、 R^9 は平均炭素数8～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^{10} は炭素数2～4のアルキレン基を示し、 G は炭素数5～6の還元糖に由来する残基を示し、 p はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す0～10の数であり、 q は還元糖の平均縮合度を示す1～10の数である。)

(c-7) 一般式(9)で表されるアルカノールアミド



(式中、 R^{11} は平均炭素数7～17の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケ

ニル基を示し、 R^{12} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{13} は水酸基又は水素原子を示し、 r は1～5の数を示し、 r 個の R^{12} 及び r 個の R^{13} は同一でも異なっているも良い。但し、 r 個の R^{13} のうち少なくとも1つは水酸基である。)

(c-8) 平均炭素数8～18のアシル基を有するN-アシルアミノ酸塩

(c-9) 平均炭素数8～18のアシル基を有するN-アシル-N-メチルタウリン塩

6. (c) 成分の含有量が0.5～20重量%である請求項4又は5記載の洗浄剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C11D1/34, 1/29, 1/90, 1/92, 1/75, 9/02, 1/28, 1/72,
A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C11D1/00-19/00, A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-181677 A (KAO CORP.), 03 July, 2001 (03.07.01), Abstract; Claim 1; Par. Nos. [0018], [0020]; examples 1 to 11; comparative examples 1 to 8 (a reference cited in the specification of the present application) & CN 1303917 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 December, 2003 (26.12.03)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-211009 A (UNILEVER PLC.), 03 August, 1992 (03.08.92), Abstract; Claims 1 to 2, 4, 8 to 12; Par. Nos. [0023] to [0029], [0032] to [0090]; examples 1 to 14 & EP 442701 A2 & US 5139781 A1 & GB 9003199 A & DE 69118944 C & CA 2035984 A & KR 9614786 B & IN 172847 A & AT 137111 E & ZA 9101067 A & AU 9170867 A1 & BR 9100584 A	1-6
X	JP 2-193910 A (UNILEVER PLC.), 31 July, 1990 (31.07.90), Claims 1, 10, 15 to 18; page 8, upper left column, line 1 to page 11, lower right column, line 13; examples 1 to 24 & EP 371803 A1 & US 5180879 A1 & GB 8828017 A & DE 68903474 D & CA 2003843 A & KR 9307914 B & AU 8945580 A1 & AT 82117 T & ES 2052935 T & ZA 8909199 A & BR 8906120 A	1-6
X	JP 7-48244 A (KAO CORP.), 21 February, 1995 (21.02.95), Abstract; Claim 1; Par. No. [0021]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-6
E,X	JP 2003-313585 A (KAO CORP.), 06 November, 2003 (06.11.03), Abstract; Claims 1 to 3; Par. No. [0023]; example 1 (Family: none)	1-6
E,X	JP 2003-313586 A (KAO CORP.), 06 November, 2003 (06.11.03), Abstract; Claims 1 to 3; Par. Nos. [0019] to [0021], [0024]; example 1 (Family: none)	1-6
E,X	JP 2003-313587 A (KAO CORP.), 06 November, 2003 (06.11.03), Abstract; Claims 1 to 3; Par. No. [0023]; example 1 (Family: none)	1-6
E,X	JP 2003-313588 A (KAO CORP.), 06 November, 2003 (06.11.03), Abstract; Claims 1 to 3; Par. Nos. [0018] to [0020], [0023]; example 1 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-336091 A (KAO CORP.), 28 November, 2003 (28.11.03), Abstract; Claims 1 to 4; Par. No. [0015]; examples 1 to 18 & CN 1443837 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12941

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C11D 1/34, 1/29, 1/90, 1/92, 1/75, 9/02, 1/28, 1/72, A61K 7/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C11D 1/00-19/00, A61K 7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-181677 A (KAO CORPORATION), 2001. 07. 03, 要約, 請求項1, 段落[0018], [0020], 実施例1-11, 比較例1-8, (本願明細書中で引用), & CN 1303917 A	1-6
X	JP 4-211009 A (UNILEVER PLC), 1992. 08. 03, 要約, 請求項1-2, 4, 8-12, 段落[0023]-[0029], [0032]-[0090], 実施例1-14, & EP 442701 A2, & US 5139781 A1, & GB 9003199 A, & DE 69118944 C, & CA 2035984 A, & KR 9614786 B, & IN 172847 A, & AT 137111 E, & ZA 9101067 A, & AU 9170867 A1, & BR 9100584 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 12. 03

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 典之

4V

9360

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-193910 A (UNILEVER PLC), 1990. 07. 31, 請求項1, 10, 15-18, 第8頁左上欄第1行-第11頁右下欄第13行, 実施 例1-24, & EP 371803 A1, & US 5180879 A1, & GB 8828017 A, & DE 68903474 D, & CA 2003843 A, & KR 9307914 B, & AU 8945580 A1, & AT 82117 T, & ES 2052935 T, & ZA 8909199 A, & BR 8906120 A	1-6
X	JP 7-48244 A (KAO CORPORATION), 1995. 02. 21, 要約, 請求項1, 段落[0021], 実施例1-4, (ファミリーなし)	1-6
EX	JP 2003-313585 A (KAO CORPORATION), 2003. 11. 06, 要約, 請求項1-3, 段落[0023], 実施例1, (ファミリーなし)	1-6
EX	JP 2003-313586 A (KAO CORPORATION), 2003. 11. 06, 要約, 請求項1-3, 段落[0019]-[0021], [0024], 実施例1, (ファミ リーなし)	1-6
EX	JP 2003-313587 A (KAO CORPORATION), 2003. 11. 06, 要約, 請求項1-3, 段落[0023], 実施例1, (ファミリーなし)	1-6
EX	JP 2003-313588 A (KAO CORPORATION), 2003. 11. 06, 要約, 請求項1-3, 段落[0018]-[0020], [0023], 実施例1, (ファミ リーなし)	1-6
EX	JP 2003-336091 A (KAO CORPORATION), 2003. 11. 28, 要約, 請求項1-4, 段落[0015], 実施例1-18, & CN 1443837 A	1-6